

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

МАЙБА МАРИНА ВОЛОДИМИРІВНА



УДК 621.35

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ НА СПЛАВАХ ТИТАНУ

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків–2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Сахненко Микола Дмитрович,
Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут",
завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Калугін Володимир Дмитрович,
Національний університет цивільного
захисту України, м. Харків,
професор кафедри спеціальної хімії
та хімічної технології

кандидат технічних наук, доцент
Поліщук Юлія Валеріївна,
ДВНЗ "Український державний
хіміко-технологічний університет",
м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри технічної електрохімії

Захист відбудеться "06" червня 2013 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут".

Автореферат розісланий "26" квітня 2013 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Комплекс важливих фізико-хімічних характеристик, зокрема висока корозійна стійкість, легкість та питома міцність, зумовлюють широке застосування титану та сплавів на його основі в машинобудуванні, медицині, електроніці та багатьох інших галузях науки і техніки.

Метод мікродугового оксидування (МДО) дозволяє формувати на поверхні металів покриття, які характеризуються значною твердістю, зносостійкістю, високими тепло- та електроізоляційними властивостями. МДО-покриття успішно застосовуються як носії каталітично активних шарів, однак, можливість регулювання параметрів процесу, включення компонентів електроліту до складу оксидних шарів надає змогу створювати не тільки носії, але й каталітично активні шари, оскільки в процесі формування покриттів утворюються прості та змішані оксиди та інші сполуки. Біологічна сумісність та корозійна стійкість МДО-покриттів представляють значний інтерес для медицини, а високі захисні та антифрикційні властивості обумовлюють перспективність та доцільність застосування таких покриттів у хімічній промисловості, приладобудуванні та енергетиці.

Багатофункціональність та ряд високих фізико-механічних властивостей обумовлюють актуальність і перспективність розробки технології формування МДО-покриттів для багатьох галузей промисловості, тому одержання композиційних покриттів на титані методом мікродугового оксидування та дослідження їх властивостей є актуальним та складає мету даної дисертаційної роботи. Вирішення вказаних задач визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрах фізичної хімії та технічної електрохімії Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" в межах держбюджетних тем МОН України: "Дослідження закономірностей електрохімічного синтезу функціональних покривів з прогнозованими властивостями" (ДР № 0107U000596) та "Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурних покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій" (ДР № 0110U001244), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. *Мета дослідження* – розробка технології покриттів з каталітичними, протикорозійними, діелектричними та антифрикційними властивостями для сплавів титану на підставі гіпотези про формування змішаних оксидних систем у високоенергетичних полях за рахунок перебігу електрохімічних і внутрішньомолекулярних перетворень та включення компонентів електроліту до складу покриття.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

– експериментально визначити кінетичні закономірності синтезу функціональних покриттів на сплавах титану в мікродуговому режимі з поліфосфатних розчинів;

– запропонувати склад електролітів для формування покриттів змішаними оксидами $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ перехідних ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) та рідкісних тугоплавких металів ($M = Mo, V, W, Zr$), встановити вплив складу електроліту та параметрів процесу на вміст допанта, структуру і характеристики покриттів;

– обґрунтувати способи формування на сплавах титану фторопластвмісних покриттів з антифрикційними та електроізоляційними властивостями;

– експериментально встановити зв'язок між складом оксидних покриттів та їх властивостями: корозійною стійкістю, каталітичною активністю, опором абразивному зношуванню, мікротвердістю;

– провести дослідно-промислові випробування розробленої технології функціональних покриттів на сплавах титану.

Об'єкт дослідження – електрохімічні та термохімічні процеси в приелектродному шарі та на міжфазових межах при формуванні оксидних покриттів на сплавах титану.

Предмет дослідження – кінетика та механізм анодного окиснення сплавів титану у поліфосфатних розчинах, фізико-механічні та фізико-хімічні властивості оксидних покриттів.

Методи дослідження. В ході виконання дисертаційної роботи використано сучасні фізичні та фізико-хімічні методи. Кінетику анодного окиснення досліджували методом лінійної вольтамперометрії. Елементний та фазовий склад, морфологію поверхні оксидних покриттів встановлено за даними рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного фазового аналізів, оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Випробування корозійної стійкості здійснювали методами імпедансної спектроскопії та потенціометрії. Каталітичну активність змішаних оксидних систем тестували в реакціях окиснення карбон(II) оксиду та електролітичного виділення кисню. Мікротвердість покриттів визначали за Вікерсом методом втискання алмазної піраміди. Опір абразивному зношуванню досліджували методом Калотт.

Експериментальну частину дисертаційної роботи виконано на кафедрах фізичної хімії та технічної електрохімії НТУ "ХП".

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше експериментально встановлено:

– в процесі мікродугового оксидування сплавів титану паралельно електрохімічним реакціям відбуваються термоліз води і внутрішньо-молекулярні перетворення сполук-допантів, за рахунок чого формуються покриття змішаними оксидами з високими адгезійними характеристиками;

– керування складом та властивостями змішаних оксидних покриттів на сплавах титану можна здійснювати варіюванням концентрації базового компонента - поліфосфат-аніона в інтервалі $0,05-1$ моль/дм³, сполук-допантів – в межах $0,05-0,5$ моль/дм³, густини струму поляризації $0,5-10$ А/дм², напруги формування $100-300$ В;

– швидкість корозії сплавів титану, окисдованих у поліфосфатному

розчині у мікродуговому режимі зменшується на 3 порядки, а опір абразивному зношуванню і мікротвердість зростають у 10 разів порівняно з традиційно окисдованими матеріалами за рахунок формування рівномірних низькопоруватих оксидних покриттів товщиною до 300 мкм;

– оксидні системи $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ дозволяють досягати 100 %-го ступеня конверсії карбон(II) оксиду при температурі запалювання 250 °С, яка значно нижче за температуру запалювання традиційних каталітичних контактів.

Знайшли подальший розвиток теоретичні уявлення про механізм сумісного формування на сплавах титану покриттів змішаними оксидами, за яким сукупність електрохімічних і термохімічних реакцій за участю компонентів електроліту і підкладки забезпечують підвищення адгезії та рівномірний розподіл активного шару складних оксидів.

Практичне значення одержаних результатів для галузі електрохімічних виробництв полягає в розробці технології функціональних покриттів мікродуговим оксидуванням для підвищення корозійної стійкості та функціональних властивостей покриттів. Запропоновано технологію формування товстошарових (100–300 мкм) гомогенних за складом оксидних покриттів на сплавах титану з високою корозійною стійкістю, опором абразивному зношуванню, значними адгезійними властивостями (патент №60729) та діелектричними характеристиками (патент №52663). Розроблені електроліти та режими формування оксидних шарів дозволяють отримувати на сплавах титану міцно зчеплені покриття змішаними оксидами, які характеризуються каталітичними властивостями в реакціях окиснення, зокрема, конверсії карбон(II) оксиду (патенти № 69126 та 69127).

Ефективність запропонованих технологій оксидування доведена позитивними результатами лабораторно-промислових випробувань при формуванні корозійностійких систем для ТОВ "ІНГІР" (м. Харків).

Результати досліджень впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії НТУ "ХП" при підготовці бакалаврів напряму 6.051301 "Хімічна технологія" та фахівців спеціальності 7.05130103, 8.05130103 "Технічна електрохімія".

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів з визначення кінетичних закономірностей та механізму анодного окиснення сплавів титану в поліфосфатних розчинах, виконання досліджень щодо визначення впливу технологічних параметрів на склад, морфологію та товщину оксидних покриттів, тестування захисних властивостей та електричної міцності оксидних покриттів, каталітичної активності змішаних оксидних систем в модельних реакціях окиснення карбон(II) оксиду та електролітичного виділення кисню, обробка й узагальнення результатів вольтамперометричних та імпедансних вимірювань, участь у випробуваннях і впровадженні. Постановка задач

досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідались на: Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2009" (м. Харків, 2009 р.), XII Науковій конференції студентів і аспірантів "Львівські Хімічні читання-2009" (м. Львів, 2009 р.), Школі-семінарі молодих вчених "Рост кристаллов" (м. Харків, 2009 р.), III Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2010 р.), VI Міжнародному салоні винаходів і нових технологій "Новий Час" (м. Севастополь, 2010 р.), науково-технічній конференції "Молодіжний електрохімічний форум (МЕФ-2010)" (м. Харків, 2010 р.), 9th International Frumkin Symposium: Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century (м. Москва, Росія, 2010 р.), XIX міжнародній науково-практичній конференції "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м. Харків, 2011 р.), XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (м. Харків, 2011 р.), VI Українському з'їзді з електрохімії (м. Дніпропетровськ, 2011 р.), XXII Відкритій науково-технічній конференції молодих вчених і спеціалістів КМН-2011 (м. Львів, 2011 р.), Шостій Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення" (м. Донецьк, 2012 р.), VI Всеросійській конференції молодих вчених, аспірантів та студентів з міжнародною участю "Менделеев-2012" (м. Санкт-Петербург, Росія, 2012 р.), 6th International Conference on Chemistry and Chemical Education "Sviridov Readings 2012" (м. Мінськ, Білорусь, 2012 р.), II Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції "Сучасні технології в промисловому виробництві" (м. Суми, 2012 р.), International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" (м. Краснодар, Росія, 2011-2012 рр.), XI Міжнародній конференції-виставці "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів" ("Корозія-2012") (м. Львів, 2012 р.).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 30 наукових публікаціях, з них: 10 статей у наукових фахових виданнях України, 4 патенти України на корисні моделі, 16 матеріалів конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 189 сторінок; з них 35 рисунків по тексту; 25 таблиць по тексту; список використаних джерел з 214 найменувань на 28 сторінках; 5 додатків на 24 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність дисертації, сформульовано мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної інформації стосовно перспективних методів синтезу функціональних покриттів на сплавах титану, поширених електролітів і режимів, механізму формування оксидних покриттів та їх властивостей. Проаналізовано сучасний стан проблеми отримання на поверхні сплавів титану суцільних гомогенних оксидних покриттів значної товщини з високими адгезійними, антикорозійними та зносостійкими властивостями. Висвітлено напрямки створення на поверхні титану та його сплавів активних матеріалів для знешкодження газових викидів. На підставі аналізу сформульовано задачі досліджень і шляхи їх вирішення.

У **другому розділі** наведено характеристику матеріалів та розчинів електролітів, методику проведення експериментів, алгоритми обробки отриманих даних із зазначенням використаної технічної апаратури та похибок вимірювань.

Електрохімічні дослідження проводили на сплавах титану ВТ1-0 та ОТ4-1. В ході роботи використовували хімічні реактиви марок "х.ч." та "ч.д.а.". Мікродугове оксидування сплавів титану здійснювали за допомогою стабілізованого джерела постійного струму Б 5-50. Кінетичні параметри анодних реакцій визначали методом лінійної вольтамперометрії (ЛВА) з варіюванням швидкості розгортки потенціалу $s = 0,002 - 0,1$ В/с. Полярizaційні вимірювання виконували на потенціостаті ПИ-50-1. Корозійну стійкість сплавів оцінювали за результатами імпедансних та поляризаційних досліджень в модельних середовищах на фоні $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 7$) при додаванні NaCl , H_2SO_4 ($\text{pH} = 1$) і NaOH ($\text{pH} = 11$). Швидкість абразивного зношування матеріалів визначали методом Callotte. Каталітичну активність покриттів змішаними оксидами попередньо оцінювали в реакції електролітичного виділення кисню за результатами поляризаційних вимірювань. Дослідження каталітичних властивостей покриттів проводили в модельній реакції окиснення монооксиду вуглецю на спеціалізованому стенді. Вміст монооксиду вуглецю на вході та виході з реактору контролювали за допомогою сигналізаторів-газоаналізаторів "ДОЗОР". Склад матеріалів та оксидних покриттів визначали рентгенофлуоресцентним аналізом за допомогою портативного ("СПРУТ") та енерго-дисперсійного (INCA Energy 350) спектрометрів. Морфологію покриттів досліджували скануючим електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ). Рентгенівський структурний аналіз покриттів проводили за допомогою приладу ДРОН-3. Мікротвердість за Вікерсом визначали на твердомірі ПМТ-3.

Третій розділ присвячений експериментальному визначенню кінетичних закономірностей та механізму окиснення сплавів титану в поліфосфатних розчинах для встановлення складу електролітів та режимів процесу

формування покриттів із необхідним комплексом властивостей методом мікродугового оксидування. Електрохімічні дослідження проводили за триелектродною схемою, як допоміжний застосовували платиновий електрод, значення потенціалу контролювали за хлоридсрібним електродом порівняння. Поляризаційні вимірювання проводили на сплавах титану VT1-0 та OT4-1 в потенціодинамічному режимі на фоні 1 моль/дм³ Na₂SO₄ у водних розчинах поліфосфату варійованої концентрації.

Анодні поляризаційні залежності сплавів титану VT1-0 та OT 4-1 у фоновому розчині 1 моль/дм³ Na₂SO₄ та з додаванням 0,001 моль/дм³ поліфосфату представлено на рис. 1. Введення поліфосфату призводить до появи піку на поляризаційній залежності сплаву титану OT4-1, однак майже не змінює форму анодної залежності сплаву VT1-0. При збільшенні концентрації поліфосфату до 0,1 моль/дм³ (рис. 2), на поляризаційних залежностях сплаву VT1-0 спостерігається зростання густини струму, тоді як залежності сплаву OT4-1 характеризуються зниженням густини струму, а пік, присутній при 0,001 моль/дм³ поліфосфату, зникає.

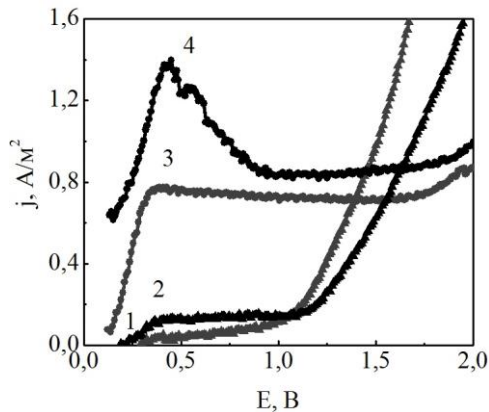


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності сплавів титану VT1-0 (1, 2) та OT4-1 (3, 4) у фоновому розчині 1M Na₂SO₄ та з додаванням 0,001 моль/дм³ поліфосфату.

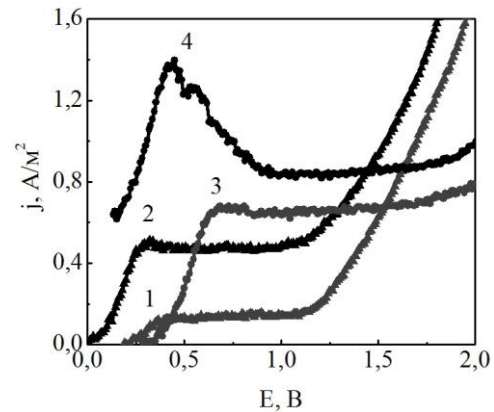


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності сплавів титану VT1-0 (1, 2) та OT4-1 (4, 3) на фоні 1M Na₂SO₄ при концентраціях поліфосфату, моль/дм³: 0,001 та 0,01.

Таку поведінку сплаву титану OT4-1 можна пояснити присутністю в його складі легуючих компонентів, зокрема мангану, який окиснюється в розведених розчинах поліфосфату, а збільшення концентрації розчину очевидно призводить до пасивації сплаву.

Таким чином, сплав титану VT1-0 характеризується стійкістю у розчинах поліфосфату незалежно від їх концентрації. Для сплаву OT4-1 імовірно є пасивація поверхні за участю легуючих елементів, внаслідок чого з ростом концентрації поліфосфату тренд процесу є більш явним.

У **четвертому розділі** досліджено особливості синтезу мікродугових функціональних покриттів на сплавах титану. Доведено можливість формування покриттів на основі оксидів перехідних металів Ti_nO_m · M_xO_y (M = Mn, Co, Ni, Fe, Mo, V, W, Zr), а також систем Ti_nO_m | фторопласт у поліфосфатних електролітах (табл. 1).

Склад електролітів та режими синтезу МДО-покриттів

Матеріал	Компоненти електроліту	Інтервал концентрацій, г/дм ³	Параметри процесу
Ti _n O _m	K ₄ P ₂ O ₇	15 – 300	j = 1 – 5 А/дм ² U = 100 – 150 В
Ti _n O _m · Mn _x O _y	K ₄ P ₂ O ₇ сполука Mn(II)	15 – 300 10 - 30	j = 1 – 5 А/дм ² U = 250 – 300 В
Ti _n O _m · M _x O _y (M = Co, Ni, Fe)	K ₄ P ₂ O ₇ сіль(II) перехідного металу	15 – 300 10 – 30	j = 1 – 5 А/дм ² U = 100 – 160 В
Ti _n O _m · M _x O _y (M = Mo, V, W, Zr)	K ₄ P ₂ O ₇ буферні сполуки оксид/оксоаніон рідкого металу	15 – 300 15 - 50 10 – 30	j = 1 – 5 А/дм ² U = 200 – 250 В
Ti _n O _m фторопласт	K ₄ P ₂ O ₇ порошок фторопласту аніонактивні ПАР	15 – 300 5 – 30 2 - 10	j = 0,5 – 5 А/дм ² U = 150 – 200 В

Покриття, синтезовані у дифосфатному електроліті емалеподібні, при вивченні їх поверхні за допомогою мікроскопа спостерігаються ділянки синього та золотисто-жовтого кольору, що може бути пов'язано з присутністю у покриттях на рівні домішок оксидів титану Ti₃O₅ та TiO. Результати рентгенофазового аналізу отриманих покриттів показали, що плівки утворені сумішшю оксидів титану: Ti₃O₅, TiO₂, TiO. Оксидні плівки, сформовані в електролітах з додаванням сполук-допантів візуально подібні керамічним, на їх поверхні спостерігаються включення різного кольору, наявність яких дозволяє припустити, що окрім суміші оксидів титану до їх складу входять також оксиди допанту. Вказані припущення підтверджено результатами рентгенофазового аналізу, згідно яких у складі покриттів присутні оксиди сполук допантів. На підставі аналізу впливу співвідношення концентрацій компонентів електроліту на вміст мангану в покриттях побудовано математичну модель, яка адекватно відбиває залежність і дозволяє прогнозувати склад змішаного оксиду.

Хронологічні залежності напруги формування покриттів із вмістом оксидів перехідних металів Ti_nO_m · M_xO_y (M = Co, Ni, Fe) (рис. 3, а) мають класичний вигляд з поділом на три області: доіскрову, іскрову та мікродугову. Процес синтезу шарів із вмістом оксидів рідкісних елементів Ti_nO_m · M_xO_y (M = Mo, V, W, Zr) (рис. 3, б) характеризується значним уповільненням зростання напруги в доіскровій області і на залежностях спостерігаються пологі ділянки. Очевидно, такий характер залежностей пов'язаний з тим, що досліджувані електроліти слабо розчиняють титанову підкладку або виявляють пасивуючі властивості. По досягненні величини напруги 50 В на залежностях спостерігається різкий практично лінійний підйом, який відображає процес формування оксиду. З настанням пробою плівки зростання напруги знову значно уповільнюється, на U, t – залежностях виникають горизонтальні ділянки, які свідчать про

припинення зростання товщини оксиду. Мікродугова область характеризується великою кількістю осциляцій та загальним незначним підвищенням напруги, пов'язаним, очевидно, з активним включенням до складу покриттів компонентів електроліту, які утворюють сполуки з різним ступенем окиснення і, відповідно, різним питомим опором.

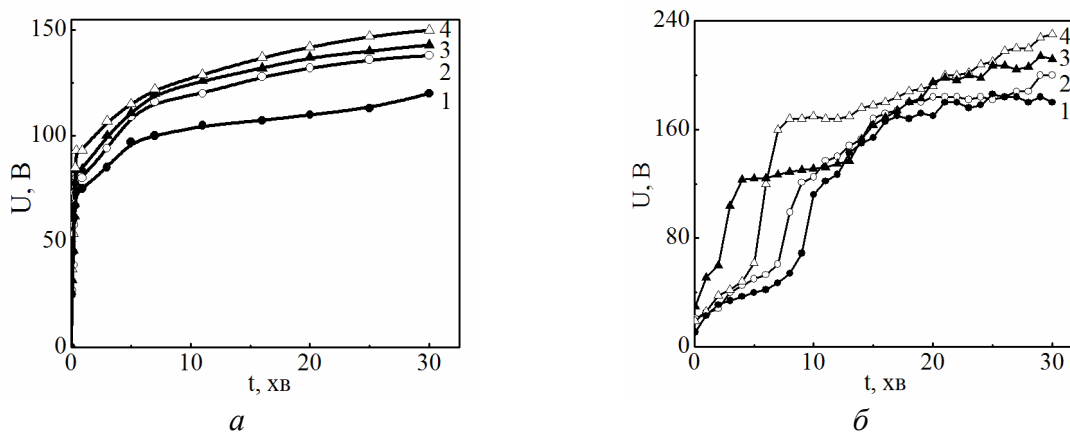


Рис. 3. Хронограми напруги покриттів із вмістом оксидів перехідних (а): 1 – $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$, 2 – $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$, 3 – $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$, 4 – $Ti_nO_m \cdot NiO$ та рідкісних металів (б): 1 – $Ti_nO_m \cdot MoO$; 2 – $Ti_nO_m \cdot V_2O_5$; 3 – $Ti_nO_m \cdot W_xO_y$; 4 – $Ti_nO_m \cdot ZrO_2$.

Слід відзначити, що окрім складу та концентрації електроліту на склад та структуру оксидних покриттів змішаними оксидами суттєвий вплив має також формувальна густина струму. За результатами експериментальних досліджень морфології оксидних покриттів встановлено, що при 1 A/дм^2 формуються рівномірні низькопоруваті плівки (рис. 4, а), а підвищення густини струму до $1,5 \text{ A/дм}^2$ призводить до зростання поруватості покриттів і дозволяє одержувати матеріали з розвинутою поверхнею (рис. 4, б).

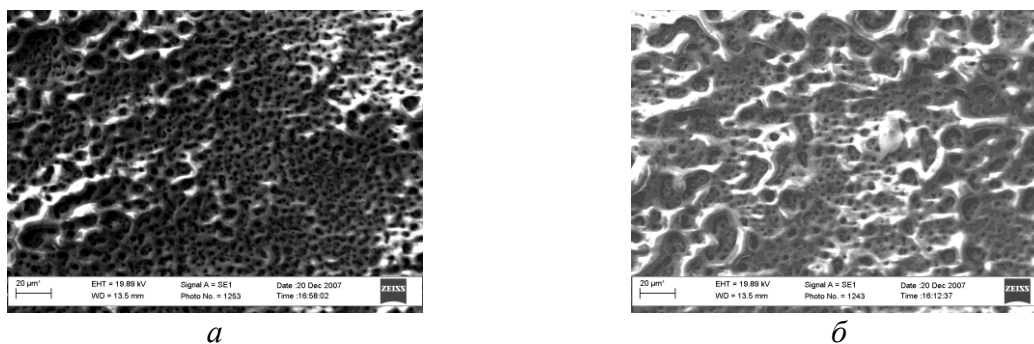


Рис. 4. Мікрофотографії поверхні манганвмісних покриттів, сформованих при густинах струму, A/дм^2 : а – 1, б – 1,5.

Таким чином, варіювання складу електролітів та режимів електролізу надає можливість керувати вмістом оксидоутворюючих компонентів та структурою складних металоксидних систем, а отже і рівнем їх функціональних властивостей.

У п'ятому розділі представлено результати експериментальних досліджень властивостей синтезованих змішаних оксидних систем.

Встановлено, що кінетичні параметри покриттів змішаними оксидами в модельній реакції електролітичного виділення кисню за своїми значеннями не поступаються відповідним характеристикам, отриманим на платині. На підставі аналізу параметрів модельної реакції можна стверджувати, що для платини і покриттів змішаними оксидами, особливо систем $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$, характерно гальмування молізації кисню, що є передумовою успішного використання матеріалів для прискорення реакцій окиснення. Дійсно, результати дослідження каталітичних властивостей покриттів змішаними оксидами в реакції окиснення карбон(II) оксиду (табл. 2) свідчать, що 100 % конверсія CO в CO_2 досягається на покриттях змішаними оксидами $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ при "температурі запалювання" 250 °С. Також відзначимо наявність кореляції ступеня перетворення CO в CO_2 з кінетичними параметрами реакції виділення кисню, що є підтвердженням наведених вище припущень стосовно каталітичних властивостей покриттів змішаними оксидами в газофазних реакціях.

Побудовані за результатами вимірювань годографи імпедансу досліджуваних металоксидних систем за своєю формою практично не відрізняються (рис. 5, а): на високих частотах експериментальні точки є елементами напівколової залежності, а на низьких – з'являється лінійна ділянка з кутом нахилу, близьким до 45°. Характер годографів імпедансу дозволяє припустити, що досліджуваним металоксидним системам відповідає еквівалентна схема (рис. 5, б), в якій фізичним сенсом R_e є опір електроліту, величина C_d при високих частотах відповідає ємності подвійного електричного шару, а параметричні елементи опору R_f та Z_w відбивають кінцеву швидкість електрохімічної реакції і дифузії, а також їх взаємообумовленість.

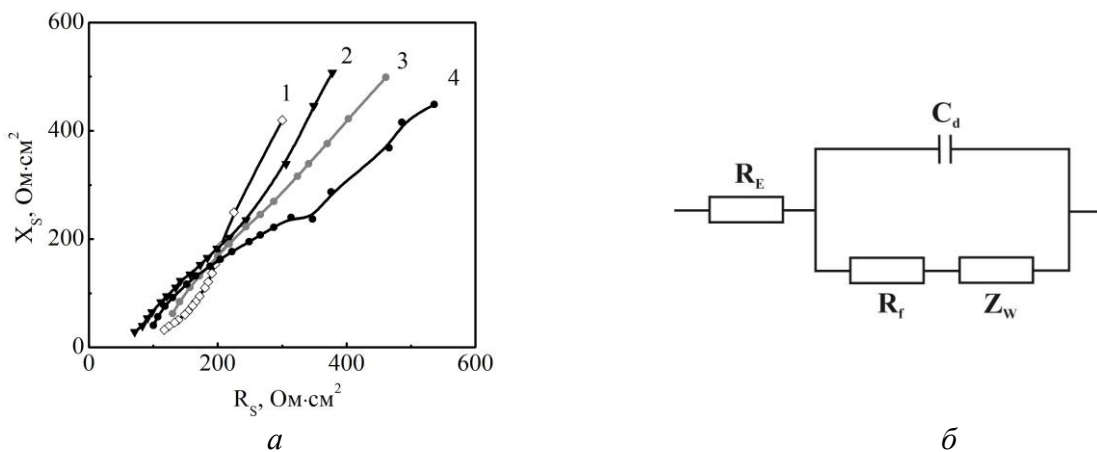


Рис. 5. Годографи імпедансу (а) та еквівалентна схема (б) оксидних покриттів:
1 – $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$, 2 – $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$, 3 – $Ti_nO_m \cdot Ni_xO_y$, 4 – $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$.

Визначений за величиною R_f глибинний показник швидкості корозії k_h (табл. 2), вказує на найвищу серед досліджуваних оксидних систем корозійну стійкість покриття $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$, які виявили також високі антифрикційні властивості за результатами тестування абразивного зношування методом Калотт (табл. 2). Водночас швидкість корозії покриттів змішаними оксидами

$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ є найвищою, а швидкість абразивного зношування цих покриттів майже в 2,5 рази перевищує показник для кобальтвмісної оксидної системи.

Таблиця 2

Характеристики покриттів змішаними оксидами

Матеріал електрода, вміст перехідних металів ω , % ваг.	Константи Тафеля		Густина струму обміну j_0 , А/см ²	Ступінь конверсії СО в СО ₂ X, %	Температура запалювання, T _з , °С	Швидкість корозії $k_h \cdot 10^3$, мм/рік	Швидкість абразивного зношування $\Delta l / \Delta t$, мкм/год
	a, В	b, В					
Pt [7]	1,08	0,118	$7,04 \cdot 10^{-10}$	100	180	–	–
Pt _{досл}	1,10	0,138	$7,66 \cdot 10^{-9}$				
$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ $\omega(Mn) = 7,5$	1,12	0,124	$9,28 \cdot 10^{-10}$	100	250	2,33	1,85
$Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ $\omega(Co) = 7,7$	0,96	0,180	$4,41 \cdot 10^{-6}$	68	260	0,99	0,75
$Ti_nO_m \cdot Ni_xO_y$ $\omega(Ni) = 3,2$	1,00	0,167	$1,03 \cdot 10^{-6}$	57	265	1,16	–
$Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$ $\omega(Fe) = 5,2$	0,80	0,143	$2,54 \cdot 10^{-6}$	46	270	1,55	–

Годографи імпедансу оксидних систем на основі вищих оксидів рідкісних металів $Ti_nO_m \cdot V_2O_5$, $Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ (рис. 5, залежності 3, 4) являють собою фрагменти на півкіл, що демонструє наявність кінетичного контролю корозійного процесу. Годографи імпедансу покриттів $Ti_nO_m \cdot W_xO_y$, $Ti_nO_m \cdot MoO$, до складу яких входять нижчі оксиди рідкісних металів (рис. 5, залежності 1, 2 відповідно) складаються з двох ділянок: фрагмента напівкола та прямої з кутом нахилу, близьким до 45°. Така форма залежностей свідчить про змішаний контроль корозійного процесу на стадіях переносу заряду та дифузії.

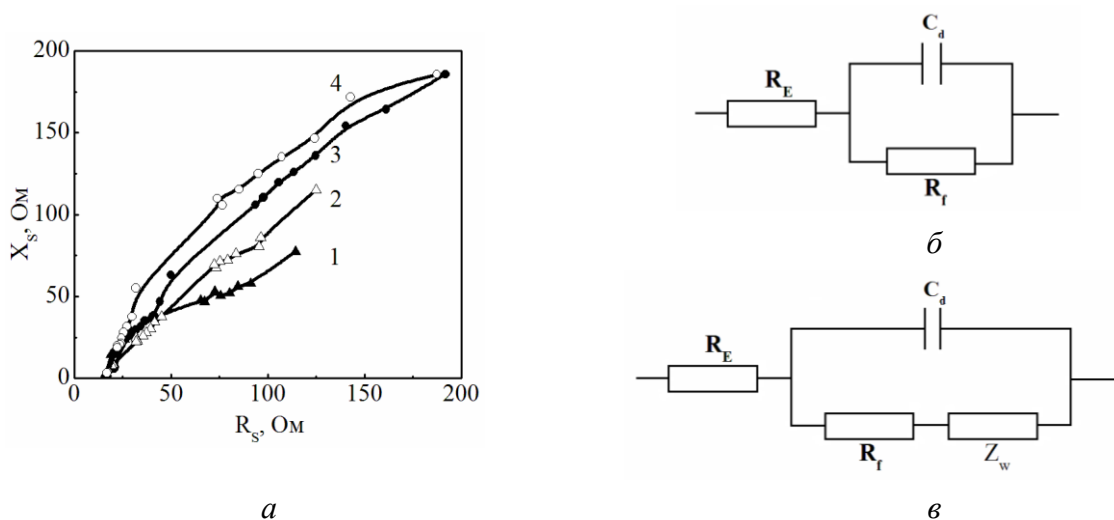


Рис. 6. Годографи імпедансу (a) систем із вмістом нижчих $W_xO_y \cdot Ti_nO_m$ (1), $MoO \cdot Ti_nO_m$ (2) та вищих оксидів рідкісних металів $Ti_nO_m \cdot V_2O_5$ (3), $Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ (4) та відповідні еквівалентні схеми для шарів $W_xO_y \cdot Ti_nO_m$, $MoO \cdot Ti_nO_m$ (б) та $Ti_nO_m \cdot V_2O_5$, $Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ (б)

Значення струмового j_k та глибинного k_h показників швидкості корозії, а також потенціалу корозії E_k (табл. 3) свідчать про достатньо високу корозійну стійкість досліджуваних систем і дозволяють віднести матеріали до групи вельми стійких. Найвищими захисними властивостями характеризуються покриття, до складу яких входять оксиди цирконію.

Таблиця 3

Показники швидкості корозії покриттів оксидами рідкісних металів

Покриття	Показники швидкості корозії		Потенціал корозії E_k , В
	$j_k \cdot 10^6$, А/см ²	$k_h \cdot 10^4$, мм/год	
$W_xO_y \cdot Ti_nO_m$	1,509	1,97	-0,17
$MoO \cdot Ti_nO_m$	0,755	0,98	-0,122
$V_2O_5 \cdot Ti_nO_m$	0,377	0,49	-0,104
$ZrO_2 \cdot Ti_nO_m$	0,279	0,36	-0,08

Результати досліджень закономірностей формування функціональних покриттів змішаними оксидами $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ дозволили запропонувати технологічну схему електрохімічного синтезу оксидних систем заданого складу та прогнозованих властивостей (табл. 4).

Таблиця 4

Варіативність технологічної схеми електрохімічного синтезу покриттів змішаними оксидами залежно від їх призначення

Параметр	Галузь застосування оксидних покриттів				
	Каталітична активність		Захист від корозії	Підвищення зносостійкості	Діелектричні властивості
Концентрація компонентів електроліту, моль/дм ³	K ₄ P ₂ O ₇ 0,1–1,0				
	M _x O _y /MO ⁿ⁻ 0,05–0,3; буфер 0,01–0,2	MnSO ₄ 0,05–0,1	Cit 0,03–0,3 MSO ₄ (M=Co, Ni, Fe); 0,1–0,3 CoSO ₄ 0,1–0,3		аніонактивні ПАР 0,003–0,03; фторопласт 2–20 г/дм ³
Температура електроліту, °С	15–25				
Режим осадження	Гальваностатичний, $j_i=0,5-5,0$ А/дм ²				
Тривалість обробки, хв.	30–60				
Товщина покриття, мкм	10–100				
Вміст активного елемента, ω , % мас.	$\omega(M) = 1-10$				
Густина струму обміну кисню, $-\lg j_{O_2}^0$, А/см ²	9,1	5,4–5,9	-		
Ступінь перетворення карбон(II) оксиду, %	100	60–80	-		
Швидкість абразивного зношування, мкм/год	0,45–1,05	0,8–1,85	0,75		
Глибинний показник швидкості корозії, мкм/рік	0,99–1,55		0,56	0,82–1,6	

У додатках наведено акти випробування синтезованих матеріалів і технологій на ТОВ "ІНГІР" (м. Харків), впровадження наукового доробку в навчальний процес кафедри фізичної хімії НТУ "ХП", а також технологічні інструкції на процеси формування функціональних покриттів на сплавах титану.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу розробки технології покриттів з каталітичними, протикорозійними, діелектричними та антифрикційними властивостями для сплавів титану на підставі гіпотези про формування змішаних оксидних систем у високоенергетичних полях за рахунок перебігу електрохімічних і внутрішньомолекулярних перетворень та включення компонентів електроліту до складу покриття.

1. Експериментально встановлено кінетичні закономірності мікродугового синтезу функціональних покриттів на сплавах титану ВТ1-0 та ОТ4-1 в поліфосфатних розчинах, який включає формування фазової оксидної плівки та гомогенізацію поверхні сплаву ОТ4-1 в результаті селективного розчинення легуючих компонентів, зокрема мангану, а перехід анодного процесу в режим мікродугового оксидування забезпечує включення до складу покриттів компонентів електроліту за рахунок електрохімічних і термохімічних реакцій.

2. Встановлено, що формування змішаних оксидів $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$), які відповідають за функціональні властивості покриттів, може бути проведено в мікродуговому режимі в одну стадію з дифосфатних електролітів, які містять катіони металів в кількості $0,05 - 0,5$ моль/дм³. Визначено співвідношення концентрацій дифосфату та допанту, які забезпечують одержання рівномірних за товщиною покриттів з високим вмістом (до 5 % ат.) легуючого компонента, та показано, що із зростанням концентрації катіонів вдвічі їх вміст в покритті збільшується на $1,5 - 2$ % ат. Запропоновано математичну модель, яка враховує вплив співвідношення концентрацій компонентів електроліту на вміст мангану в покриттях та дозволяє прогнозувати склад змішаного оксиду.

3. Запропоновано склади електролітів на основі оксометалатів та параметри мікродугового синтезу покриттів змішаними оксидами $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Mo, V, W, Zr$). Встановлено вплив складу електроліту та параметрів електролізу на склад, структуру та характеристики покриттів, зокрема, напруга іскріння детермінується питомим опором оксидів M_xO_y , які включаються до складу матриці Ti_nO_m . Встановлено антибатну залежність між вмістом легуючого елемента та питомим електричним опором.

4. Для надання оксидним покриттям на сплавах титану антифрикційних властивостей запропоновано вводити до їх складу фторпластовий наповнювач з дисперсністю 50 нм. Обґрунтовано склади електролітів із вмістом дисперсної фази $2 - 20$ г/дм³ та умови їх стабілізації введенням ПАР, які забезпечують

одержання антифрикційних покриттів товщиною 50 – 100 мкм з високими опором зношуванню, захисними та електроізоляційними характеристиками.

5. Комплексні експериментальні дослідження функціональних властивостей довели, що покриття, сформовані в мікродуговому режимі Ti_nO_m (МДО) в поліфосфатному розчині та системи $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ виявляють високі протикорозійні властивості за рахунок пасивації в розчинах сульфатної кислоти, гідроксиду натрію, хлорид-вмісних та біологічних середовищах (рідина Рінджера), а швидкість корозії складає $(0,56 - 0,9) \cdot 10^{-4}$ мм/рік. Корозійна стійкість покриттів $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Mo, V, W, Zr$) корелює з питомим опором легуючих компонентів і зростає в ряду $W < Mo < V < Zr$. Складні оксиди $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ виявляють високу каталітичну активність в реакціях окиснення CO до CO_2 та реакціях за участю кисню за рахунок утворення оксидів змінного ступеню окиснення. Мікротвердість синтезованих матеріалів за Вікерсом складає $H_v=2500$ МПа, а швидкість абразивного зношування шарів Ti_nO_m (МДО), $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ та фторпластвмісних покриттів, визначена за методом Калотт, складає 0,45 – 0,75 мкм/год.

6. Позитивні результати випробувань корозійної стійкості та електричної міцності покриттів складними оксидами та композитними матеріалами на ТОВ "ІНГР" (м. Харків) довели, що напруженість поля при електричному пробі оксидних покриттів складає $(3,5 - 5,5) \cdot 10^7$ В/м та значно перевищують електричну міцність традиційних оксидних покриттів, що дозволяє рекомендувати протикорозійні матеріали як високоміцні діелектрики. За результатами випробувань встановлено, що покриття $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ дозволяють досягати 100%-ву конверсію карбон (II) оксиду в інтервалі температур 250 – 400 °С і можуть бути рекомендовані як активні шари каталізаторів для знешкодження газових викидів автотранспорту та промислових підприємств.

7. Результати дисертаційної роботи використані в навчальному процесі кафедри фізичної хімії НТУ "ХПІ" при підготовці бакалаврів напрямку 6.051301 "Хімічна технологія" і спеціалістів в галузі технічної електрохімії.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Баніна М. В. (Майба М. В.) Анодна поведінка алюмінію у водних розчинах дифосфату / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, О. В. Богоявленська, М. В. Баніна (М. В. Майба) // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків : НТУ "ХПІ", 2007. – № 32. – С. 16 – 19.

Здобувачем проведено поляризаційні дослідження анодного окиснення в дифосфатних розчинах.

2. Банина М. В. (Майба М. В.) Получение смешанных оксидных покрытий на титане методом микродугового оксидирования / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, Е. В. Богоявленская, М. В. Банина (М. В. Майба) // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків : НТУ "ХПІ", 2008. – № 39. – С. 154 – 158.

Здобувачем відпрацьовано режими мікродугового оксидування титану.

3. Банина М. В. (Майба М. В.) Коррозионная стойкость смешанных оксидных покрытий на титане / М. В. Банина (М. В. Майба), Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, Е. В. Богоявленская // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків : НТУ "ХПІ", 2009. – № 21. – С. 3 – 6.

Здобувачем проведено корозійні випробування покриттів змішаними оксидами $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ на сплавах титану.

4. Баніна М. (Майба М.) Поверхнева обробка сплавів титану та алюмінію / М. Ведь, М. Сахненко, О. Богоявленська, М. Баніна (М. Майба), Т. Ярошок, І. Степанова // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів : Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України.-2010.– Спецвипуск № 8.-С. 392 – 396.

Здобувачем проведено імпедансні вимірювання та узагальнено результати.

5. Банина М. В. (Майба М. В.) Нанесение покрытий на сплавы алюминия и титана методом микродугового оксидирования / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Е. В. Богоявленская, М. В. Банина (М. В. Майба), Н. Н. Проскурин // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків : НТУ "ХПІ", 2010. – № 30 – С. 62 – 66.

Здобувачем визначено оптимальні концентрації компонентів електроліту для формування МДО-покриттів на сплавах титану.

6. Баніна М. В. (Майба М. В.) Формування покриттів активними діелектриками на вентильних металах мікродуговим оксидуванням / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, О. В. Богоявленська, Т. П. Ярошок, С. І. Зюбанова, М. В. Баніна (М. В. Майба), М. М. Проскурін // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків : НТУ "ХПІ", 2011. – № 31 – С. 15 – 19.

Здобувачем відпрацьовано склади електролітів для синтезу покриттів активними діелектриками на сплавах титану.

7. Баніна М. В. (Майба М. В.) Формування покриттів активними діелектриками на алюмінії та титані / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. М. Проскурін, Т. П. Ярошок, О. В. Богоявленська, М. В. Баніна (М. В. Майба) // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : ГВУЗ УГХТУ, 2011. - № 4(2) – С. 167 – 169.

Здобувачем проаналізовано вплив режимів поляризації на товщину і властивості покриттів активними діелектриками на сплавах титану.

8. Майба М. В. Формирование материалов на основе переходных металлов для экотехнологий / М. А. Глушкова, М. В. Майба, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, С. И. Зюбанова // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків : НТУ "ХПІ", 2012. - № 3 – С. 104 – 106.

Здобувачем досліджено активність змішаних оксидних систем в реакції знешкодження карбон(II) оксиду.

9. Майба М. Електрохімічна та корозійна поведінка сплавів та металоксидних систем на основі перехідних металів / М. Ведь, М. Глушкова, М. Сахненко, М. Майба, І. Єрмоленко, І. Степанова // Фізико-хімічна механіка

матеріалів. – Львів : Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2012. – Спецвипуск № 9 – С. 16–20.

Здобувачем визначено корозійну стійкість та електрокаталітичні властивості покриттів змішаними оксидами на сплавах титану.

10. Майба М. В. Каталитическая активность покрытий на основе переходных металлов / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, М. А. Глушкова, М. В. Майба, А. В. Дементий // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – Киев : Институт газа НАН Украины, 2012. - № 3. – С. 38 – 43.

Здобувачем досліджено каталітичні властивості покриттів змішаними оксидами в реакціях окиснення.

11. Пат. 52663 Україна МПК С25D 11/00/. Спосіб одержання покриттів активними діелектриками на сплавах алюмінію та титану / Сахненко М. Д., Ведь М. В., Богоявленська О. В., Баніна М. В. (Майба М. В.), Ярошок Т. П., Резинкін О. Л.; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № u201000064 ; заявл. 11.01.2010 ; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 17.

Здобувачем досліджено вплив складу електроліту і режимів процесу оксидування на склад змішаних покриттів на сплавах титану.

12. Пат. 60729 Україна МПК С25D 11/00/. Спосіб одержання зносостійких покриттів на вентильних металах / Сахненко М. Д., Ведь М. В., Богоявленська О. В., Ярошок Т. П., Проскурін М. М., Баніна М. В. (Майба М. В.); заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № u201014929 ; заявл. 13.12.2010 ; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.

Здобувачем досліджено вплив складу електроліту на морфологію поверхні та склад покриттів на сплавах титану.

13. Пат. 69126 Україна МПК С25D 11/00. Електроліт для формування функціональних покриттів на титані та його сплавах / Сахненко М. Д., Ведь М. В., Баніна М. В. (Майба М. В.), Богоявленська О. В., Ярошок Т. П.; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № u 201110233 ; заявл. 22.08.2011 ; опубл. 25.04.2012, Бюл. № 8.

Здобувачем запропоновано електроліт для формування функціональних покриттів на основі оксидів перехідних металів.

14. Пат. 69127 Україна МПК С25D 11/00. Спосіб формування каталітично активних шарів на титані та його сплавах / Сахненко М. Д., Ведь М. В., Баніна М. В. (Майба М. В.), Богоявленська О. В., Ярошок Т. П.; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № u201110234 ; заявл. 22.08.2011 ; опубл. 25.04.2012, Бюл. № 8.

Здобувачем визначено оптимальні склади електроліту та режими формування змішаних оксидних покриттів.

15. Баніна М. В. (Майба М. В.) Синтез складних оксидних покриттів на сплавах титану методом плазмово-електролітичного оксидування / М. В. Баніна (М. В. Майба), О. В. Богоявленська, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Т. П. Ярошок / Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2009" : тези доповідей, 21 – 22 квітня 2009 р., Харків – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2009. – С. 12 – 13.

Здобувачем визначено оптимальні концентрації компонентів електроліту для синтезу складних оксидних покриттів на сплавах титану.

16. Баніна М. (Майба М.) Вплив складу електроліту на структуру та властивості функціональних покриттів / М. Баніна (М. Майба), О. Смирнова, В. Савченко, В. Штефан, М. Сахненко, М. Ведь, Т. Ярошок / Збірник наукових праць Дванадцятій наукової конференції "Львівські хімічні читання - 2009", 1 – 4 червня 2009 р., Львів – Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2009. – С. Т24.

Здобувачем узагальнено вплив складу електроліту на морфологію поверхні та властивості МДО-покриттів.

17. Банина М. В. (Майба М. В.) Влияние режимов электролиза на свойства кристаллических материалов / М. В. Банина (М. В. Майба), В. О. Савченко, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, В. В. Штефан / Школа-семинар молодых ученых "Рост кристаллов": тезисы докладов, 13 – 16 сентября 2009 г., Харьков – Харьков : НТК "Институт монокристаллов", 2009. – С. 16.

Здобувачем експериментально досліджено та проаналізовано вплив режимів мікродугового оксидування на властивості оксидних покриттів на сплавах титану.

18. Баніна М. В. (Майба М. В.) Синтез функціональних покриттів на металах та сплавах / М. В. Баніна (М. В. Майба), М. О. Глушкова, В. О. Савченко, В. В. Штефан / Збірка тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 21 – 23 квітня 2010 р., Київ / укл. О. В. Гайдай. – К. : НТУУ "КПІ", 2010. – С. 110.

Здобувачем відпрацьовано режими мікродугового оксидування сплавів титану.

19. Банина М. В. (Майба М. В.) Коррозионная стойкость допированных микроплазменных оксидных покрытий на сплавах титана и алюминия / М. В. Банина (М. В. Майба), Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Е. В. Богоявленская, Н. Н. Проскурин / Молодіжний електрохімічний форум : тези доповідей науково-технічної конференції "МЕФ-2010", 21 – 24 вересня 2010 р., Харків. – Харків : НТУ "ХПІ", 2010. – С. 45 – 46.

Здобувачем проведено імпедансні вимірювання і узагальнено результати.

20. Банина М. (Майба М.) Наноструктурные защитные и каталитические покрытия / Н. Сахненко, М. Ведь, Ю. Александров, Е. Богоявленская, Т. Байрачная, В. Савченко, М. Банина (М. Майба), А. Шепеленко, В. Штефан, Т. Ярошок / VI Міжнародний салон винаходів і нових технологій "Новий Час", 23 – 25 вересня 2010 р., Севастополь – Севастополь, 2010. – С. 56 – 57.

Здобувачем відпрацьовано склади електролітів та режими формування манганвмісних функціональних покриттів.

21. Banina M. V. (Mayba M. V.) Corrosion stability of aluminium and titanium alloys with microarc coatings / V. V. Shtefan, M. V. Banina (M. V. Mayba), M. V. Ved, N. D. Sakhnenko, E. V. Bogojavlenskaja / Abstracts of 9th International Frumkin Symposium: Electrochemical Technologies and Materials for 21st century,

24 – 29 October, 2010, Moscow / под ред. Е. И. Хрущевой. – М. : ИФХЭ РАН, 2010. – С. 187.

Здобувачем проведено імпедансні вимірювання і розраховано показники швидкості корозії.

22. Баніна М. В. (Майба М. В.) Електрохімічний синтез функціональних покриттів на вентильних металах / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, О. В. Богоявленська, М. В. Баніна (М. В. Майба), М. М. Проскурін / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XIX міжнародної науково-практичної конференції, 01 – 03 червня 2011 р., Харків : у 4 ч. - Ч. II / за ред. проф. Л. Л. Тovaжнянського. – Харків : НТУ "ХПІ", 2011. – С. 233.

Здобувачем опрацьовано режими формування функціональних покриттів на титані.

23. Banina M. (Mayba M.). Modification of electrode materials by alloys and oxide systems / M. Sakhnenko, M. Ved, O. Bogoyavlenska, M. Glushkova, M. Proskurin, M. Banina (M. Mayba) / International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" : Conference Proceedings, 6 – 11 June, 2011, Krasnodar. – Krasnodar, 2011. – P. 177.

Здобувачем запропоновано склад електроліту для нанесення покриття змішаними оксидами на сплави титану.

24. Баніна М. В. (Майба М. В.) Покриття складними оксидами на алюмінії / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Г. В. Лісачук, О. Л. Резинкін, О. В. Богоявленська, М. М. Проскурін, М. В. Баніна (М. В. Майба) / XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: тези доповідей, 27 червня – 1 липня 2011 р., Харків. – Харків : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2011. – С. 54.

Здобувачем відпрацьовано режими нанесення покриттів складними оксидами на підкладки з вентильних металів методом мікродугового оксидування.

25. Баніна М. В. (Майба М. В.) Корозійна стійкість покриттів на основі перехідних металів / Н. В. Савенко, М. В. Баніна (М. В. Майба), М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, О. В. Богоявленська, В. В. Штефан, С. В. Шев'якін / Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи : матеріали XXII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів "КМН-2011", 26 – 28 жовтня 2011 р., Львів / відп. ред. З. Т. Назарчук. – Львів : ФМІ ім. Г. В. Карпенка, 2011. – С. 97 – 100.

Здобувачем досліджено корозійну стійкість змішаних оксидних покриттів.

26. Майба М. В. Анодна поведінка сплавів титану в поліфосфатних розчинах / М. В. Майба, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Ю. К. Гапон, О. В. Богоявленська / Хімічні проблеми сьогодення: тези доповідей Шостої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 12 – 15 березня 2012 р., Донецьк / відп. ред. О. М. Шендрик. – Донецьк : ДНУ, 2012. – С. 11.

Здобувачем експериментально досліджено анодну поведінку та запропоновано механізм окиснення сплавів титану в поліфосфатних розчинах.

27. Майба М. В. Каталитические свойства многокомпонентных электролитических покрытий / М. В. Майба, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. А. Глушкова / Менделеев – 2012. Неорганическая химия : тезисы докладов Шестой Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием, 3 – 6 апреля 2012 г., Санкт-Петербург. – СПб : Издательство Соло, 2012. – С. 252.

Здобувачем досліджено каталітичні властивості покриттів змішаними оксидами на сплавах титану.

28. Majba M. V. Functional coatings electrochemical synthesis / M. A. Glushkova, M. V. Ved, N. D. Sakhnenko, M. V. Majba, N. N. Proskurin, E. V. Bogojavlenskaja / Book of Abstracts of 6th International Conference on Chemistry and Chemical Education "Sviridov Readings 2012", 9 – 13 April, 2012, Minsk / edit. E. I. Vasilevskaya, T. N. Vorobyova, T. V. Gaevskaya, D. V. Sviridov. : – Minsk : Publ. Center of BSU, 2012. – P. 57.

Здобувачем запропоновано режими формування функціональних покриттів на сплавах титану.

29. Майба М. В. Сучасні технології формування функціональних покриттів / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. М. Проскурін, М. А. Глушкова, М. В. Майба / Сучасні технології в промисловому виробництві : матеріали II Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції, 17 – 20 квітня 2012 р., Суми : у 3 ч. - Ч. 2. / відп. за вип. В. Г. Євтухов. – Суми : СумДУ, 2012. — С. 226 - 227.

Здобувачем отримано та опрацьовано експериментальні дані.

30. M. Mayba. d-metals based materials for hydrogen energetics / M. Sakhnenko, M. Ved, M. Glushkova, S. Zjubanova / International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" : Conference Proceedings, 28 May – 2 June 2012, Krasnodar. - Krasnodar, 2012. – P. 197.

Здобувачем запропоновано склади електролітів та режими формування функціональних покриттів на основі оксидів d-металів на сплавах титану.

АНОТАЦІЇ

Майба М.В. Функціональні покриття на сплавах титану. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2013 р.

Дисертація присвячена розробці технології функціональних покриттів на сплавах титану для створення зносостійких матеріалів з протикорозійними, каталітичними та електроізоляційними властивостями. На підставі аналізу кінетичних закономірностей встановлено, що механізм анодних процесів на сплавах титану включає формування фази оксидної плівки та гомогенізацію поверхні сплаву ОТ4-1 в результаті селективного розчинення легуючих компонентів, зокрема мангану. Перехід анодного процесу в мікродуговий

режим забезпечує включення до складу покриттів компонентів електроліту за рахунок електрохімічних і термохімічних реакцій. Обґрунтовано склад електролітів і визначено вплив режимів мікродугового оксидування на склад, морфологію та властивості оксидних покриттів. Розроблено технологію мікродугового оксидування сплавів титану, одержання змішаних оксидних систем $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Mo, V, W, Zr$) та фторопластмісних покриттів. Визначено швидкість корозії та абразивного зношування синтезованих матеріалів та їх каталітичну активність в модельній реакції знешкодження карбон(II) оксиду.

Ключові слова: сплави титану, мікродугове оксидування, механізм окиснення, поліфосфатні електроліти, змішані оксиди, корозійна стійкість, опір абразивному зношуванню, каталітична активність.

Майба М.В. Функциональные покрытия на сплавах титана. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2013 г.

Диссертация посвящена разработке технологии функциональных покрытий на сплавах титана для создания износостойких материалов с противокоррозионными, каталитическими и электроизоляционными свойствами.

На основании анализа кинетических закономерностей установлено, что механизм анодных процессов на сплавах титана включает формирование фазы оксидной пленки и гомогенизацию поверхности сплава ОТ4-1 в результате селективного растворения легирующих компонентов, в частности марганца. Переход анодного процесса в микродуговой режим обеспечивает включение в состав покрытий компонентов электролита за счет электрохимических и термохимических реакций.

Обоснованы составы электролитов и определено влияние режимов микродугового оксидирования на состав, морфологию и свойства оксидных покрытий. Установлено, что повышение плотности тока приводит к возрастанию пористости синтезируемых покрытий и позволяет получать материалы с развитой поверхностью. Определены соотношения концентраций дифосфата и допанта, которые обеспечивают получение равномерных по толщине покрытий с высоким содержанием (до 5 %) легирующего компонента. Показано, что с ростом концентрации соединений соосаждаемых металлов в 2 раза наблюдается увеличение их содержания в покрытии на 1,5 – 2 % ат.

Разработана технология микродугового оксидирования сплавов титана, получения смешанных оксидных систем $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Mo, V, W, Zr$) и фторопластсодержащих покрытий. Определена скорость коррозии и абразивного изнашивания синтезированных материалов. Проведены

исследования каталитической активности покрытий смешанными оксидами в модельной реакции окисления монооксида углерода, согласно которым установлено, что покрытия смешанными оксидами $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ позволяют достигать 100 % конверсию CO в CO_2 при "температуре зажигания" 250 °C и могут быть рекомендованы в качестве активных слоев катализаторов для обезвреживания газовых выбросов автотранспорта и промышленных предприятий.

Положительные результаты лабораторных испытаний электрической прочности покрытий сложными оксидами и композитными материалами показали, что напряженность поля при электрическом пробое оксидных покрытий составляет 40 – 80 кВ, что позволяет рекомендовать их к использованию в качестве высокопрочных диэлектриков.

Результаты диссертационной работы использованы в учебном процессе кафедры физической химии НТУ "ХПИ" при подготовке бакалавров направления 6.051301 "Химическая технология" и специалистов в области технической электрохимии.

Ключевые слова: сплавы титана, микродуговое окисление, механизм окисления, полифосфатные электролиты, смешанные оксиды, коррозионная стойкость, сопротивление абразивному износу, каталитическая активность.

Mayba M.V. Functional coatings on titanium alloys. Manuscript.

Thesis in fulfillment of Candidate of Technical Sciences Degree majoring in 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2013.

The thesis is dedicated to the development of functional coatings on titanium alloys technology for the creation of materials with anticorrosive, catalytic, wearproof and dielectric properties. The kinetics analysis allowed to conclude that the mechanism of anodic processes on titanium alloys included the formation of oxide film phase and OT4-1 alloy surface homogenisation as a result of alloying components, particularly manganese, selective dissolution. Anodic process transition to the microarc mode resulted in the electrolyte components incorporation into the synthesized oxide layers through the electrochemical and thermochemical reactions. The electrolytes composition and microarc oxidation mode influence on the oxide coating composition, morphology and properties was established. The technology of titanium alloy microarc oxidation, the mixed oxide systems $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Mo, V, W, Zr$) and the teflon-containing coating synthesis was developed. The synthesized materials corrosion and wear resistance and catalytic activity in the model reaction of carbon(II) oxide neutralization were determined.

Key words: titanium alloys, microarc oxidation, oxidizing process, polyphosphate electrolytes, mixed oxides, corrosion resistance, wear resistance, catalytic activity.



Відповідальний за випуск
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки, вогнетривів,
скла та емалей НТУ "ХПІ"
Пітак Я.М.

Підписано до друку 24.04.2013 р. Формат 60x90 1/16.
Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Зам. № 124073

Надруковано у ФОП Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16